

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

28/68 (C) Derwent

AN - 1985-088340 [15]

XA - C1985-038334

TI - Polyether:ol components for polyurethane based adhesives - from mono-and poly-hydric alcohol(s) reacted with alkylene oxide(s) and substd. tetra:hydro:furan(s)

DC - A25 A81 G03

PA - (GOLD ) GOLDSCHMIDT AG TH

IN - FOCK J; SCHEDLITZK D

NP - 3

NC - 9

PN - EP-136396 A 19850410 DW1985-15 Ger 22p \*

AP: 1984EP-0103354 19840327

DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

- EP-136396 B 19870812 DW1987-32 Ger

DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

- DE3465330 G 19870917 DW1987-38

PR - 1983DE-3333848 19830920

AB - EP-136396 A

**Polyetherol components with OH Number =30-450 for the prodn. of polyurethane based adhesives, are derived from the blockwise or random reaction of 30-100 wt.% of one or more 2-20C alkylene oxides 0-70 wt.% tetrahydrofuran, in which one or more hydrogen atoms have been substd. by an alkyl, pref. methyl gp. 0-50 wt.% propylene oxide with a 1-4 hydric, 1-8C alcohol.**

- USE/ADVANTAGE - Adhesives with good adhesion to glass or thermoplastics esp. polyethylene polypropylene, polybutylene terephthalate. Water uptake is low, reducing the formation of CO2 bubbles when mixed with polyisocyanates. Additives e.g. pigments and fillers are easily incorporated due to the low viscosity of the cpds. The polyetherols are very compatible with other polyols, partic. polyesterols, and polyhydroxylated-castor oil, -acrylates and -polybutadienes. Pot-life of the adhesive compsns. can be controlled by varying the catalyst used e.g. Sn cpds. tert, amines. (0/0)

EPAB- EP-136396 B

Polyetherol components with OH Number =30-450 for the prodn. of polyurethane based adhesives, are derived from the blockwise or random reaction of 30-100 wt.% of one or more 2-20C alkylene oxides 0-70 wt.% tetrahydrofuran, in which one or more hydrogen atoms have been substd. by an alkyl, pref. methyl gp. 0-50 wt.% propylene oxide with a 1-4 hydric, 1-8C alcohol.

- USE/ADVANTAGE - Adhesives with good adhesion to glass or thermoplastics esp. polyethylene polypropylene, polybutylene terephthalate. Water uptake is low, reducing the formation of CO2 bubbles when mixed with polyisocyanates. Additives e.g. pigments and fillers are easily incorporated due to the low viscosity of the cpds. The polyetherols are very compatible with other polyols, partic. polyesterols, and polyhydroxylated-castor oil, -acrylates and -polybutadienes. Pot-life of the adhesive compsns. can be controlled by varying the catalyst used e.g. Sn cpds. tert, amines. (22pp Dwg.No.0/0)

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 84103354.1

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 09 J 3/16**  
**C 08 G 18/48**

22 Anmeldetag: 27.03.84

30 Priorität: 20.09.83 DE 3333848

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.04.85 Patentblatt 85/15

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: Th. Goldschmidt AG  
Goldschmidtstrasse 100 Postfach 101461  
D-4300 Essen 1(DE)

72 Erfinder: Fock, Jürgen, Dr.  
Mörsenbroicher Weg 114  
D-4000 Düsseldorf 30(DE)

72 Erfinder: Schedlitzki, Dietmar, Dr.  
Potthoffs Börde 18  
D-4300 Essen(DE)

54 Verwendung von Polyetherolen als Polyolkomponente für Klebmittel auf Polyurethanbasis.

57 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polyetherolen, erhältlich durch Anlagerung von 30 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylendioxyde mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, 0 bis 70 Gew.-% Tetrahydrofuran, wobei ein oder mehrere Wasserstoffreste durch niedere Alkylreste, vorzugsweise Methylreste, ersetzt sein können und 0 bis 50 Gew.-% Propylenoxyd, (Gew.-% jeweils auf Gesamtmenge der Alkylendioxyde bezogen) blockweise oder in statistischer Anordnung an 1- bis 4-wertige Alkohole mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylendioxyde in solcher Menge angelagert sind, daß die Polyetherole eine OH-Zahl von 30 bis 450 aufweisen, als ausschließliche oder anteilige Polyolkomponente zur Herstellung von Klebmitteln auf Polyurethanbasis.

EP 0 136 396 A2

Th. Goldschmidt AG, Essen

Verwendung von Polyetherolen als Polyolkomponente für Klebstoffe auf  
Polyurethanbasis

Polyurethane werden durch Umsetzung von Polyolen und Polyisocyanaten erhalten. Je nach Wahl der Polyole und/oder der Polyisocyanate entstehen Polyurethane verschiedener Anwendungsmöglichkeiten. Polyurethane werden u.a. auch als Kleb- oder als Überzugsmittel verwendet.

5

Will man Polyurethane als Kleb- oder Überzugsmittel verwenden, kann man als Polyolkomponente Polyetherole, Polyesterole, Rizinusöl oder Polymerisate auf Acrylbasis mit Hydroxylgruppen einsetzen.

10

Polyetherole entstehen durch Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an mehrwertige Alkohole. Polyetherole haben durch ihren Gehalt an Oxyethylengruppen den Nachteil, daß sie verhältnismäßig hydrophil sind und deshalb zur Aufnahme von Wasser neigen. Bei der Umsetzung mit Polyisocyanaten entwickelt sich im Polyurethan eine der Wassermenge entsprechende Menge Kohlendioxid in Form von kleinen Bläschen, welche die mechanischen Eigenschaften und mitunter auch die Haftungseigenschaften der Polyurethane auf dem Untergrund beeinträchtigen. Der hydrophile Charakter der Polyole wird des weiteren durch den Gehalt an Hydroxylgruppen beeinflusst. Die nachfolgenden Aussagen über die Hydrophilie chemisch verschiedener Polyole beziehen sich deshalb auf vergleichbare Hydroxylgehalte.

15

20

25

Darüber hinaus zeigen Polyetherole auf der Basis von Ethylen- und Propylenoxid mit üblichen Startalkoholen den Nachteil häufig ungenügender Haftung auf verschiedenen Werkstoffen.

0136396

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polyetherole zu finden, welche eine verbesserte Haftung an Glas und thermoplastischen Kunststoffen, wie z.B. Polybutylenterephthalat, Polyethylen oder Polypropylen, verringerte Aufnahme von Wasser sowie eine gute Mischbarkeit mit anderen Polyolen aufweisen sollen.

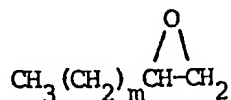
Es sind zwar aus der europäischen Patentanmeldung 0064236 Polyether bekannt, welche durch Polymerisation eines 1,2-Epoxyalkans, das 8 bis 26 Kohlenstoffatome enthält, und eines Tetrahydrofurans in Gegenwart einer Hydroxyverbindung der Formel



in der  $\text{R}^1$  Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder einen Hydroxyalkylrest mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

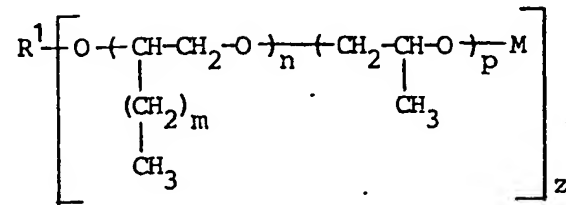
erhältlich sind. Diese Polyetherole sollen aber nach der Lehre der europäischen Patentanmeldung als Schmiermittel verwendet werden. Überdies mußte der Fachmann annehmen, daß bei Verwendung von Alkylenoxiden mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen im Molekül die Haftung der mit solchen Polyetherolen hergestellten Polyurethanklebstoffe verringert werden würde, da Oligomere oder Polymere mit langen Alkanketten in der Regel eher trennende als adhäsive Eigenschaften aufweisen.

Aus der DE-PS 32 01 478 sind Polyether bekannt, welche dadurch hergestellt werden können, daß man  $\alpha$ -Olefinoxide der Formel



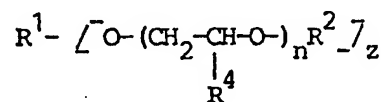
wobei  $m = 3$  bis 13 ist, oder deren Gemische, wobei bis zu 66 Mol-% der  $\alpha$ -Olefinoxide durch Propylenoxid ersetzt sein können, durch stöchiometrische Polymerisation an Alkalialkohlolate der Formel  $(\text{MO})_z\text{R}^1$ , wobei M ein Alkalikation,  $\text{R}^1$  ein z-wertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein z-wertiger Arylrest oder ein z-wertiger Alkarylrest und  $z = 1, 2$  oder 3 ist, bei Temperaturen von 80

bis 180°C anlagert und die erhaltene Verbindung



wobei n eine ganze Zahl  $> 1$  und p = Null oder eine ganze Zahl  $\leq 2n$  ist, in an sich bekannter Weise durch Umsetzung mit Kohlenwasserstoffhalogeniden unter Abspaltung von Alkalihalogenid in die entsprechenden Polyoxyalkylenether oder durch Behandlung mit Mineralsäure und Abtrennung des Alkalisalzes der Mineralsäure in die entsprechenden Polyoxyalkylenetherole überführt.

Des weiteren sind in der DE-OS 32 01 479 Polyether der allgemeinen Formel



beschrieben, worin die Substituenten und Indices folgende Bedeutung haben:

- 15  $R^1$  = z-wertiger Kohlenwasserstoffrest,  
 $R^2$  = Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-,  $-\text{CONHR}^3$ -,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}R^3$ - oder  $-\text{SiR}_3^3$ -Rest,  
wobei höchstens  $\frac{100}{z}$  % aller Reste  $R^2$  Wasserstoffreste sein dürfen,  
 $R^3$  = einwertiger Kohlenwasserstoffrest,  
 $R^4$  = geradkettiger Alkylrest mit im Mittel 4 bis 14 Kohlenstoffatomen  
20 oder Methyl- oder Wasserstoffrest, wobei aber höchstens 90 Mol-% der Reste  $R^4$  Methyl- oder Wasserstoffreste sein dürfen,  
n = ganze Zahl  $\geq 2$ ,  
z = ganze Zahl von 1 bis 3.

25 In beiden Fällen werden derartige Polyether als Wirkstoffe in Entschäumerformulierungen eingesetzt. Auch hier mußte der Fachmann annehmen, daß die Haftung solcher Polyether auf Kunststoffen oder anderen Werkstoffen gering sein würde.

Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß bei bestimmten Polyetherolen, welche Oxyalkyleneinheiten aufweisen, die durch Anlagerung höherer Alkylenoxide erhalten worden sind, die Haftung der Klebmittel auf Glas- und/oder vielen Kunststoff-  
5 oberflächen verbessert wird.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist deshalb die Verwendung von Polyetherolen, erhältlich durch Anlagerung von 30 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylenoxide mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, 0 bis 70 Gew.-%  
10 Tetrahydrofuran, wobei ein oder mehrere Wasserstoffreste durch niedere Alkylreste, vorzugsweise Methylreste, ersetzt sein können und 0 bis 50 Gew.-% Propylenoxid, (Gew.-% jeweils auf Gesamtmenge der Alkylenoxide bezogen) blockweise oder in statistischer Anordnung an 1- bis 4-wertige Alkohole mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylen-  
15 oxide in solcher Menge angelagert sind, daß die Polyetherole eine OH-Zahl von 30 bis 450 aufweisen, als ausschließliche oder anteilige Polyolkomponente zur Herstellung von Klebmitteln auf Polyurethanbasis.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole geschieht in an sich bekannter Weise unter Verwendung von alkalischen  
20 oder sauren Katalysatoren und kann z.B. entsprechend der europäischen Patentanmeldung 0064236 erfolgen.

Als Startalkohole dienen, wie im Anspruch angegeben, aliphatische Alkohole mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, welche 1 bis 4 Hydroxylgruppen auf-  
25 weisen.

Beispiele 1-wertiger Alkohole sind: Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Allylalkohol, Hexanol und  
30 2-Ethyl-hexanol.

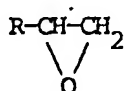
Beispiele 2-wertiger Alkohole sind: Ethandiol-1,2, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,2, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6.

35 Beispiele 3-wertiger Alkohole sind: Glycerin und Trimethylolpropan.

Beispiel eines 4-wertigen Alkohols ist Pentaerythrit.

An diese vorgenannten Startalkohole werden die im Patentanspruch ge-  
40 nannten Alkylenoxide angelagert.

Als Alkylenoxide werden 30 bis 100 Gew.-% solcher Alkylenoxide verwendet, welche 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Diese entsprechen der Formel



- 5 wobei R ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 14 Kohlenstoffatomen, ist.

Beispielsweise seien die folgenden 1,2-Epoxyalkane genannt: 1,2-Epoxy-octan, 1,2-Epoxy-nonan, 1,2-Epoxy-decan, 1,2-Epoxy-undecan, 1,2-Epoxy-dodecan, 1,2-Epoxy-tetradecan, 1,2-Epoxy-hexadecan und 1,2-Epoxy-octa-  
10 decan.

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole können auch Oxyalkyleneinheiten enthalten, die durch Anlagerung von Tetrahydrofuran entstehen.  
15 Es ist jedoch auch möglich, Tetrahydrofurane zu verwenden, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffreste durch geradkettige oder verzweigte niedere Alkylreste mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen ersetzt sind. Beispiele solcher substituierter Tetrahydrofurane sind: 2-Methyl-tetrahydrofuran, 3-Methyl-tetrahydrofuran, 4-Methyl-tetrahydrofuran, 5-Methyl-tetrahydro-  
20 furan, 3- oder 4-Isopropyl-tetrahydrofuran, 3,4-Diisopropyl-tetrahydrofuran, 2,3,4-Tributyl-tetrahydrofuran und 2,3,4,5-Tetramethyl-tetrahydrofuran. Die sich vom Tetrahydrofuran ableitenden Oxytetramethyleneinheiten können in den erfindungsgemäßen Polyetherolen in einer Menge von 0 bis 70 Gew.-% (bezogen auf Oxyalkyleneinheiten) enthalten sein. Vorzugsweise  
25 sind 0 bis 50 Gew.-% enthalten.

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole können auch Anteile an Oxypropyleneinheiten aufweisen, deren Gehalt in den Polyetherolen jedoch 50 Gew.-% (bezogen auf Oxyalkyleneinheiten) nicht übersteigen darf. Vor-  
30 zugsweise beträgt der Gehalt an Oxypropyleneinheiten weniger als 30 Gew.-%.

- Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole geschieht in an sich bekannter Weise unter Verwendung von alkalischen oder sauren Katalysatoren. Als Katalysatoren sind deshalb Alkalihydroxide  
35 oder Alkalimethylate sowie Lewis-Säuren, wie z.B. Bortrifluorid und seine Addukte (Bortrifluoriddiethyletherat, Bortrifluoridtetrahydrofuranat),



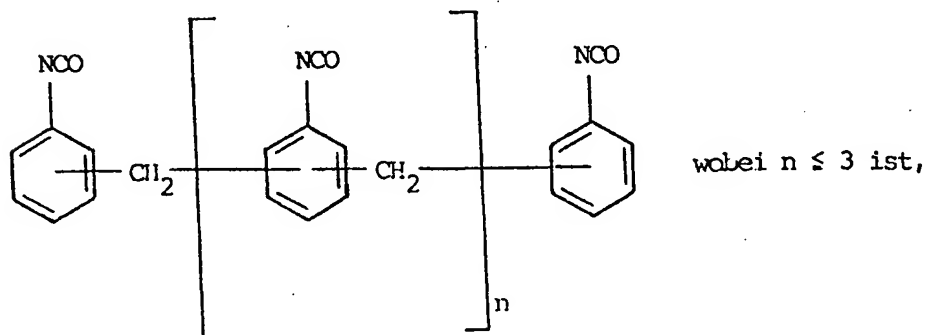
5

10

15

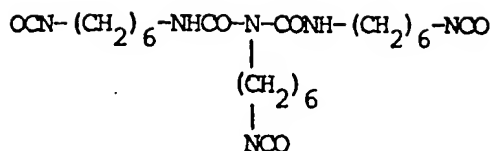
25

30

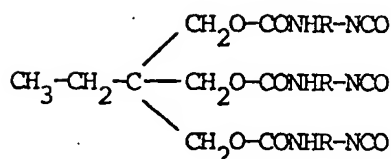


0136396

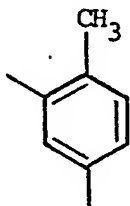
oder



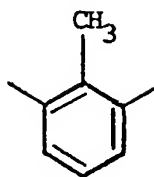
oder



worin R den Rest



und/oder



bedeutet.

- 5 Diese Isocyanate sind im Handel erhältlich. Jedoch sind auch andere Polyisocyanate, wie z.B. 1,6-Hexamethylen-diisocyanat; 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat; 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat; 1,4-Tetramethylen-diisocyanat; 2,4- und 2,6-Hexahydro-toluylen-diisocyanat; Hexahydro-1,3- bzw. -1,4-phenylen-diisocyanat; 1,3- und 1,4-Phenylen-diisocyanat; 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat; 10 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan; Naphthylen-1,5-diisocyanat; m-Xylylen-diisocyanat; Tris-(4-isocyanatophenyl)-thiophosphat; 4,4',4''-Triisocyanatotriphenylmethan; 2,4,6-Triisocyanato-toluol oder 2,4,4'-Triisocyanato-diphenylether, geeignet. Die Isocyanate müssen jedoch die Bedingung erfüllen, daß sie im Durchschnitt mindestens zwei Iso- 15 cyanatgruppen pro Molekül aufweisen.

- 20 Zur Herstellung von Klebmitteln werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole mit den bekannten Polyisocyanaten in solchen Mengen vermischt, daß jeder Hydroxylgruppe der Polyetherole mindestens eine Isocyanatgruppe der Polyisocyanate entspricht. Vorteilhaft ist häufig

ein molarer Überschuß an Isocyanatgruppen von bis zu 30 Mol-%.

Die erfindungsgemäß aus den vorbeschriebenen Polyetherolen durch Umsetzung mit Polyisocyanaten erhaltenen Klebmittel zeigen gute Haftung  
5 an Oberflächen aus Glas und thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere Polyethylen, Polypropylen, Polybutylenterephthalat u.a.

Dabei ist die Haftung der Klebmittel deutlich besser als diejenige von Klebmitteln, deren Polyetherole im wesentlichen aus Oxyethylen-  
10 und Oxypropyleneinheiten bestehen. Die Wasseraufnahme der Polyetherole ist deutlich vermindert, so daß es zu keiner Bildung von Kohlendioxidbläschen bei der Vermischung mit Polyisocyanaten kommt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole zeichnen sich durch  
15 eine überraschend niedrige Viskosität aus, die je nach Molekulargewicht und Funktionalität in einem Bereich von 200 bis 1500 mPas bei 25°C liegt. Die Polyetherole lassen sich aufgrund dieser niedrigen Viskosität gut mit Pigmenten oder anderen Füllstoffen füllen. Ein besonderer Vorteil ist ihre gute Verträglichkeit und Mischbarkeit mit  
20 anderen Polyolkomponenten, insbesondere solchen, die üblicherweise schwer zumischbar sind, wie z.B. Polybutadienen mit Hydroxylgruppen. Durch Zumischung derartiger Polybutadiene mit Hydroxylgruppen, aber auch anderer Polyole, wie z.B. durch Zumischung von Polyesterolen, Rizinusöl und seinen Derivaten oder hydroxylgruppenhaltigen Polymerisaten auf Acrylharzbasis, lassen sich die Eigenschaften der durch  
25 Umsetzung mit Polyisocyanaten erhältlichen Klebmittel in weiten Grenzen variieren. Durch ihre gute Mischbarkeit mit derartigen Polyolen können die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole als Basispolyole verwendet werden.

30 Klebmittel, welche durch Vermischung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole mit an sich bekannten Polyisocyanaten hergestellt sind, weisen relativ lange Topfzeiten auf und lassen sich deshalb ausgezeichnet verarbeiten. Durch Zusatz von entsprechenden, dem Fachmann bekannten Katalysatoren läßt sich die Topfzeit und damit die  
35 Aushärtung des Klebstoffes verringern bzw. beschleunigen. Beispiele solcher Katalysatoren sind Zinnverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, wie z.B. Zinnoctoat oder Dibutylzinndilaurat. Als

0136396

Katalysatoren sind ferner tert. Amine, wie z.B. Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylpiperazin, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan oder 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, geeignet.

- 5 Den Klebmitteln, welche die erfindungsgemäßen Polyetherole enthalten, können weitere Zusatzstoffe an sich bekannter Art zugesetzt werden. Derartige Zusatzstoffe sind z.B. Pigmente, Füllstoffe, Fasern, Trocknungsmittel oder Haftverbesserungsmittel.
- 10 In den folgenden Beispielen werden die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole, die Konfektionierung von Klebmitteln unter Verwendung derartiger Polyetherole sowie die anwendungstechnischen Eigenschaften derartiger Klebmittel und der damit erzielten Verklebungen noch näher erläutert.

15

Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole

Beispiel 1

20

- Eine Mischung aus 71,9 g Trimethylolpropan und 7,0 g Kaliummetholat wird bei 140°C im Vakuum 30 min erhitzt und das entstehende Methanol abgezogen. Nach Abkühlung auf 105°C werden 251 g technisches Butylenoxid unter Stickstoff innerhalb von 2 h zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 h auf 110°C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 100 g Toluol und 50 g Wasser zugesetzt, und man stellt mit wäßriger, 30 gew.-%iger Phosphorsäure einen pH-Wert von 6,5 bis 7 ein. Anschließend zieht man das Wasser, Toluol und geringe Restmengen Butylenoxid im Vakuum bei 100°C ab und filtriert das Produkt unter Druck. Die Eigenschaften des erhaltenen Polyetherols sind der Tabelle 1 zu entnehmen.
- 25
- 30

Beispiel 2

35

- Eine Mischung aus 134,2 g Trimethylolpropan und 14,0 g Kaliummetholat wird bei 140°C im Vakuum 30 min erhitzt und das entstehende Methanol

abgezogen. Nach Abkühlung auf 120°C werden 384 g technisches 1,2-Epoxyoctan unter Stickstoff innerhalb von 3 h zudosiert, wobei man die Temperatur auf 140°C steigert. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 h auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 200 g Toluol und 100 g Wasser zugesetzt, und es wird wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Eigenschaften des Polyetherols sind in Tabelle 1 enthalten.

### Beispiel 3

10

Aus 107,4 g Trimethylolpropan, 11,2 g Kaliummetholat und 470,4 g eines technischen  $\alpha$ -Olefinoxids mit einem Epoxysauerstoffgehalt von 8,2 Gew.-% wird bei 140°C in gleicher Weise wie in den Beispielen 1 und 2 ein Polyetherol, dessen Daten in Tabelle 1 aufgeführt sind, hergestellt.

15

### Beispiel 4

Eine Mischung aus 134,2 g Trimethylolpropan und 14,0 g Kaliummetholat wird bei 140°C im Vakuum 30 min erhitzt und das entstehende Methanol abgezogen. Bei 130°C werden 392 g eines technischen  $\alpha$ -Olefinoxids mit einem Epoxysauerstoffgehalt von 8,2 Gew.-% unter Stickstoff innerhalb von 3 h und danach bei 80°C 36 g Butylenoxid innerhalb von 30 min zudosiert. Danach erhitzt man noch 3 h bei 85°C und arbeitet den Polyether wie in Beispiel 1 beschrieben auf. Die Eigenschaften des Polyethers sind in Tabelle 1 enthalten.

25

### Beispiel 5

30

Zu einer Mischung aus 67,1 g Trimethylolpropan, 216,3 g wasserfreiem Tetrahydrofuran und 14,7 g einer 50 gew.-%igen Bortrifluorid-Etheratlösung in Diethylether werden unter Stickstoff bei 30°C 216,3 g technisches Butylenoxid innerhalb von 2 h zudosiert. Man läßt weitere 4 h bei 30°C reagieren, bis der Epoxysauerstoffgehalt gegen Null gesunken ist, setzt dann wäßrige konzentrierte Ammoniumhydroxidlösung zu, bis der pH-Wert ca. 9 beträgt, und gibt 100 g Toluol und 50 g Was-

35

ser zu. Man stellt mit wäßriger, 30 gew.-%iger Phosphorsäure einen  
pH-Wert von 6,5 bis 7 ein, zieht dann Toluol, Wasser und nicht umge-  
setztes Tetrahydrofuran im Vakuum bei 100°C ab und filtriert das  
Produkt unter Druck. Die Eigenschaften des Polyetherols sind in Ta-  
belle 1 enthalten.

#### Beispiel 6

Aus 22,5 g Butandiol-1,4, 238,7 g Tetrahydrofuran, 17,4 g einer  
50 gew.-%igen Lösung von Bortrifluorid-Etherat in Diethylether und  
238,7 g technischem Butylenoxid wird bei 30°C in gleicher Weise wie  
in Beispiel 5 beschrieben ein Polyetherol, dessen Eigenschaften in  
Tabelle 1 enthalten sind, hergestellt.

#### Beispiel 7

Aus 80,5 g Trimethylolpropan, 129,8 g Tetrahydrofuran, 10,4 g einer  
50 gew.-%igen Lösung von Bortrifluorid-Etherat in Diethylether und  
352,8 g eines technischen  $\alpha$ -Olefinoxids mit einem Epoxysauerstoffge-  
halt von 8,2 Gew.-% wird bei 30°C in gleicher Weise wie in Beispiel 5  
beschrieben ein Polyetherol, dessen Eigenschaften in Tabelle 1 ent-  
halten sind, hergestellt.

#### Beispiel 8

Aus 24,3 g Butandiol-1,4, 138,7 g Tetrahydrofuran, 17,4 g einer  
50 gew.-%igen Lösung von Bortrifluorid-Etherat in Diethylether und  
377 g eines technischen  $\alpha$ -Olefinoxids mit einem Epoxysauerstoffge-  
halt von 8,2 Gew.-% wird bei 30°C in gleicher Weise wie in Beispiel 5  
beschrieben ein Polyetherol, dessen Eigenschaften in Tabelle 1 ent-  
halten sind, hergestellt.

0136396

Tabelle 1 - Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole

Beispiel Nr.	Funktionalität	OH-Zahl mg KOH/g	Säurezahl mg KOH/g	Viskosität 25°C mPas	Dichte 25°C g/cm <sup>3</sup>
1	3	280	0,2	500	0,98
2	3	340	0,8	365	0,94
3	3	225	0,4	500	0,91
4	3	295	0,3	700	0,92
5	3	195	1,2	625	0,97
6	2	58	1,1	980	0,96
7	3	196	1,0	550	0,90
8	2	64	0,1	280	0,88

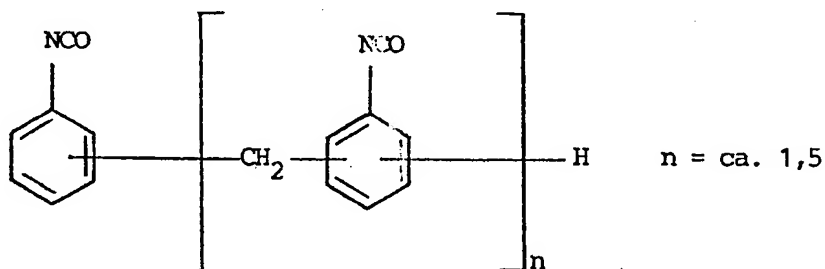
Wasseraufnahme und Reaktivität der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole

a) Wasseraufnahme

5 Die Wasseraufnahme der Polyetherole wird nach folgender Methode bestimmt. Etwa 2 g des Polyetherols werden mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2$  % in einer Petrischale abgewogen und 7 Tage bei 20°C und einer relativen Luftfeuchte von über 98 % gelagert. Die wäh-  
 10 rend dieser Zeit absorbierte Wassermenge wird durch erneute Auswaage ermittelt. Die Wasseraufnahmewerte sind in Tabelle 2 enthalten. Zum Vergleich sind einige Polyethertriole und -diole auf Basis von Propylenoxid und Ethylenoxid mit verschiedenen OH-Zahlen auf-  
 15 geführt. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole deutlich geringere Wasseraufnahmewerte aufweisen als die Vergleichspolyole, die eine ähnliche OH-Zahl haben.

b) Reaktivität

20 Die Reaktivität der Polyetherole wird durch Bestimmung der Topfzeit eines Zweikomponentensystems, bestehend aus dem Polyetherol und einem handelsüblichen Polyisocyanat mit der näherungsweisen Strukturformel



25 ermittelt. Das Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanat hat einen NCO-Gehalt von 31 Gew.-%. Das molare Verhältnis von Hydroxyl- zu Isocyanatgruppen in der Mischung beträgt 1 : 1,05. Sofort nach dem Vermischen werden 100 g der Mischung auf 25°C temperiert, und die Viskosität der Mischung wird laufend gemessen, bis eine Viskosität von



0136396

5  $10^5$  mPas bei 25°C erreicht ist. Der Zeitraum vom Mischen bis zum Erreichen einer Viskosität von  $10^5$  mPas wird als Topfzeit bezeichnet. Die Topfzeiten der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole und einiger Vergleichspolyetherole sind in Tabelle 2 aufgeführt. Es ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole ähnlich lange, in einigen Fällen sogar längere Topfzeiten aufweisen als die Vergleichspolyetherole. Eine Beeinträchtigung der Verarbeitungszeit von Klebstoffabmischungen tritt somit nicht ein.

0136396

Tabelle 2 - Wasseraufnahme und Topfzeit von Polyetherolen

Polyol		OH-Zahl	Wasseraufnahme Gew.-%	Topfzeit Minuten
a) erfindungsgemäß zu verwendende Polyetherole				
Beispiel Nr.	1	280	3,6	200
	2	340	3,1	80
	3	225	1,8	180
	4	295	2,3	100
	5	195	5,2	210
	6	58	1,8	> 1000
	7	196	3,2	220
	8	64	1,2	> 1000
b) Vergleichs-Polyetherole				
Polyethertriol aus Propylen- oxid und Trimethylolpropan als Startalkohol		360	21,5	130
Polyethertriol aus Propylen- oxid und Trimethylolpropan als Startalkohol		180	11,6	250
Polyethertriol aus Propylen- oxid und Trimethylolpropan als Startalkohol		55	5,3	410
Polyetherdiol aus Propylen- oxid und Butandiol-1,4 als Startalkohol		56	6,2	520
Polyetherdiol aus 90 Gew.-% Propylenoxid und 10 Gew.-% Ethylenoxid sowie Butan- diol-1,4 als Startalkohol		54	11,2	420

0136396

Klebstoffe aus den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherolen und deren Festigkeiten

Die Anwendung der neuen Polyetherole wird am Beispiel zweikomponentiger, lösungsmittelfreier Polyurethanklebstoffe gezeigt, die hochelastisch  
5 sein und gute Schälfestigkeiten im Verbund mit Metallen und

- a) Glas
- b) Polyethylen

10 aufweisen sollen.

a) Verbund Aluminium/Glas

Die Polyolkomponente des Klebstoffs enthält 50 Gew.-% Calciumcarbonat, 49,9 Gew.-% eines Gemisches mehrerer Polyole und 0,1 Gew.-%  
15 Dibutylzinndilaurat als Beschleuniger. Das Polyolgemisch hat folgende Zusammensetzung:

4 Gew.-% Polyetherol aus Beispiel 1, 2 oder 5

42 Gew.-% Polyetherol aus Beispiel 6

20 33 Gew.-% hydroxy-funktionelles Polyacrylat, OH-Zahl 38

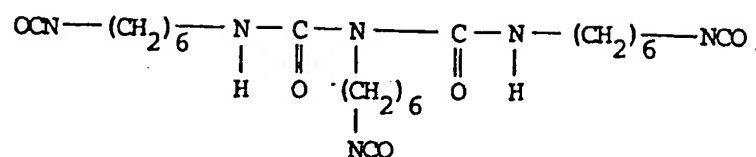
21 Gew.-% Polyetherol, OH-Zahl 124, hergestellt aus  
Propylenoxid und Butyldiglykol als Start-  
alkohol.

25 Das hydroxy-funktionelle Polyacrylat wurde durch gemeinsame Copolymerisation von 75 Gew.-% n-Butylacrylat, 20 Gew.-% Vinylacetat und 5 Gew.-% 2-Hydroxyethylacrylat in Gegenwart von 2,2 Gew.-% 2-Mercaptoethanol (bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren) gemäß  
30 der DE-OS 30 47 926 erhalten. Die Viskosität des Acrylcopolymerisats beträgt 45 000 mPas bei 25°C.

Das Polyetherol aus Propylenoxid und Butyldiglykol ist ein handelsübliches Produkt und hat eine Viskosität von 25 mPas bei 25°C.

35 Als Polyisocyanatkomponente wird eine Mischung aus 96 Gew.-% eines handelsüblichen aliphatischen Triisocyanats der näherungsweise

Strukturformel



mit einem NCO-Gehalt von 22 Gew.-% und 4 Gew.-%  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan eingesetzt.

5

Das molare Verhältnis von Hydroxyl- zu Isocyanatgruppen beträgt in der Klebstoffmischung 1 : 1.

10

Zur Ermittlung der Schälfestigkeit wird der Rollenschälversuch nach DIN 53 289 herangezogen. Hierbei werden 0,5 mm dicke Aluminiumbleche der Legierung Al Cu Mg 2pl mit 3 mm dicken Glasplatten verklebt. Danach wird das Aluminiumblech bei 20°C abgeschält. Das Aluminium wird durch eine übliche Chromat-Schwefelsäurebeize vorbehandelt.

15

Die Klebstoffmenge beträgt etwa 150 g/m<sup>2</sup>. Die Härtung erfolgt bei 80°C in 5 min, danach wird zur Vervollständigung der Härtung noch 3 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

20

Die Schälfestigkeitswerte sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Die Beispiele 9, 10 und 11 enthalten erfindungsgemäße Klebstoffe.

25

Im Vergleichsbeispiel 12 besteht die Polyolkomponente nur aus dem hydroxy-funktionellen Polyacrylat und dem Polyetherol aus Propylenoxid und Butyldiglykol im Gewichtsverhältnis 60 : 40. Abgesehen von der sehr hohen Viskosität der Klebstoffmischung, die eine Verarbeitung erheblich erschwert, ist die Schälfestigkeit gering, weil der Klebstoff nicht gut auf Glas haftet.

30

Im Vergleichsbeispiel 13 werden die Polyetherole aus Beispiel 1, 2 oder 5 durch ein handelsübliches Polyetherol aus Propylenoxid und Trimethylolpropan als Startalkohol mit einer OH-Zahl von 360 und das Polyetherol aus Beispiel 6 durch ein handelsübliches Polyether-

ol aus Propylenoxid und Butandiol-1,4 als Startalkohol mit einer OH-Zahl von 56 ersetzt. Die Haftung des Klebstoffs auf Glas ist auch hier gering, was sich in einer niedrigen Schälfestigkeit äußert.

5

Tabelle 3 - Schälfestigkeit von Verbunden mit Glas

Beispiel Nr.	Polyetherole	Rollenschälfestigkeit N/mm
erfindungsgemäß		
9	gemäß Beispiel 1	3,4
10	gemäß Beispiel 2	3,1
11	gemäß Beispiel 5	3,3
Vergleichsbeispiele		
12	ohne erfindungsgemäße Polyetherole	0,4
13	Polyetherole aus Propylenoxid und Trimethylolpropan bzw. Butandiol-1,4	0,9

10

15 b) Verbund Polyethylen/Stahl

Die Polyolkomponente des Klebstoffs enthält 50 Gew.-% Calciumcarbonat und 50 Gew.-% eines Gemisches mehrerer Polyole mit folgender Zusammensetzung:

20

4 Gew.-% Polyetherol aus Beispiel 2, 3, 4 oder 7

42 Gew.-% Polyetherol aus Beispiel 8

54 Gew.-% hydroxy-funktionelles Polybutadien,  
OH-Zahl 47.

0136396

Das im Handel erhältliche hydroxy-funktionelle Polybutadien hat eine mittlere Funktionalität von 2,3 und eine Viskosität von 5000 mPas bei 30°C.

- 5 Als Polyisocyanatkomponente wird das obenerwähnte Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 31 Gew.-% eingesetzt. Das molare Verhältnis von Hydroxyl- zu Isocyanatgruppen beträgt 1 : 1,1.
- 10 Zur Ermittlung der Schälfestigkeit wird der Rollenschälversuch nach DIN 53 289 herangezogen, wobei 1 mm dickes, aufgerauhtes, hochmolekulares Polyethylen mit 3 mm dicken Stahlplatten, deren Oberfläche zuvor gestrahlt wurde, verklebt wird. Die Härtung erfolgt bei Raumtemperatur über 5 Tage. Die Klebstoffmenge beträgt 200 g/m<sup>2</sup>. Die
- 15 Schälfestigkeitswerte sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Die Beispiele 14 bis 17 enthalten erfindungsgemäße Klebstoffe.

- 20 Im Vergleichsbeispiel 18 besteht die Polyolkomponente lediglich aus dem hydroxy-funktionellen Polybutadien. Der Klebstoff läßt sich wegen seiner hohen Viskosität nur schlecht verarbeiten. Die Schälfestigkeit ist geringer als bei den erfindungsgemäßen Klebstoffen.

- 25 Im Vergleichsbeispiel 19 werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherole ersetzt durch handelsübliche Polyetherole vergleichbarer OH-Zahl aus Propylenoxid und Trimethylolpropan bzw. Butandiol-1,4 als Startalkohole. Der Klebstoff ist unbrauchbar, weil wegen Unverträglichkeit mit dem Polybutadien sofort Entmischung eintritt.

0136396

Tabelle 4 - Schälfestigkeit von Verbunden mit Polyethylen

Beispiel Nr.	Polyetherole	Rollenschälfestigkeit N/mm
5	erfindungsgemäß	
	14	gemäß Beispiel 2
	15	gemäß Beispiel 3
	16	gemäß Beispiel 4
	17	gemäß Beispiel 7
10	Vergleichsbeispiele	
	18	ohne erfindungsgemäße Polyetherole
	19	Polyetherole aus Propylenoxid und Trimethylolpropan bzw. Butandiol-1,4
		2,1  Entmischung

Patentanspruch:

Verwendung von Polyetherolen, erhältlich durch Anlagerung von

30 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylenoxide mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen,

5     0 bis 70 Gew.-% Tetrahydrofuran, wobei ein oder mehrere Wasserstoffreste durch niedrigere Alkylreste, vorzugsweise Methylreste, ersetzt sein können und

0 bis 50 Gew.-% Propylenoxid, (Gew.-% jeweils auf Gesamtmenge der Alkylenoxide bezogen)

10

blockweise oder in statistischer Anordnung an 1- bis 4-wertige Alkohole mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylenoxide in solcher Menge angelagert sind, daß die Polyetherole eine OH-Zahl von 30 bis 450 aufweisen,

15

als ausschließliche oder anteilige Polyolkomponente zur Herstellung von Klebmitteln auf Polyurethanbasis.